

Отзыв на автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Лунёва Алексея Михайловича на тему «Металл-органические каркасные полимеры на основе азолкарбоксилатов лантаноидов: синтез, структура, люминесцентные и сенсорные свойства»

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) на основе лантаноидов, как правило, отличаются повышенной термической и гидролитической стабильностью, интенсивной люминесценцией, чувствительной к составу среды – наличие ионов металлов, pH, анионов. Карбоксильные производные азолов представляются перспективными лигандами для синтеза МОКП на основе ионов лантаноидов, поскольку содержат два типа донорных атомов – атомы азота азольных циклов и атомы кислорода карбоксильных/карбоксилатных групп. В связи с этим, работа Лунёва А.М., посвященная синтезу новых МОКП на основе лантаноидов и карбоксильных производных пиразола, несомненно, является актуальной с фундаментальной и практической точки зрения.

Лунёвым А.М. синтезированы и установлены кристаллические структуры ряда МОКП на основе ионов лантаноидов, прежде всего – Eu³⁺ и Tb³⁺, подробно исследованы их фотофизические свойства, включая перенос энергии с иона Tb³⁺ на Eu³⁺, приводящий к росту интенсивности люминесценции. Интересным и достаточно редко встречающимся является наблюдение отклика люминесценции двух синтезированных МОКП на содержание D₂O в смеси с H₂O или органическим растворителем, а также сильное тушение люминесценции анионного МОКП в присутствии ионов цинка. Следует также отметить, что в последнем случае было подтверждено образование нового соединения в результате ионного обмена катионов диметиламмония на Zn²⁺, что редко встречается в литературе.

Результаты исследований опубликованы в авторитетных российских и международных изданиях, представлялись на профильных конференциях

Автореферат читается с большим интересом и поэтому вызывает много вопросов:

1. В разделе 4.2. говорится о «воспроизведении литературных методик синтеза» для получения МОКП {[Ln₂(HPz)₃(H₂O)₆}]_n. Неясно, с какой целью синтезировали эти известные соединения и изучали их люминесцентные свойства. Изоструктурность смешаннометаллических МОКП можно было доказать, сопоставляя дифрактограммы порошков с расчетными дифрактограммами, полученным на основе опубликованных кристаллографических данных.

2. Относительно смешаннометаллических МОКП {[Eu_xTb_{1-x})₂(HPz)₃(H₂O)₆}]_n в автореферате говорится, что они являются неоднородными. Данные по люминесценции фаз после механического разделения представляются малоинформативными, так как маловероятно воспроизведение состава фаз в смеси от синтеза к синтезу.

3. На С. 12 автореферата указывается, что соединение [Ln(Pz)(H₂O)] 1.5H₂O является большей частью аморфным, однако далее говорится о доказательстве

изоструктурности смешанных соединений $[Eu_xTb_{1-x}(Pz)(H_2O)]$ монометаллическому методом РФА. Неясно, насколько надежным является сопоставление дифрактограмм образцов с высокой степенью аморфности.

4. Градуировочные зависимости интенсивности люминесценции от содержания D₂O построены в интервале 0-100 % с шагом в 10 %, а определенные из них пределы обнаружения имеют порядок 0.1 %. Для более достоверного определения предела обнаружения следовало построить зависимость в более узком интервале концентраций, поскольку угол наклона прямой в интервале 0-100 % может отличаться от интервала, например, 0-1 %.

Вместе с тем, указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов и сделанных выводов. Диссертация и автореферат отвечают требованиям, установленным Московским государственным университетом имени М.В. Ломоносова к работам подобного рода. Содержание диссертации соответствует паспорту специальности 1.4.1. Неорганическая химия (по химическим наукам), а также критериям, определенным пп. 2.1-2.5 Положения о присуждении ученых степеней в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, а также оформлена согласно приложениям № 5, 6 Положения о диссертационном совете Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Таким образом, соискатель Лунёв Алексей Михайлович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.1 Неорганическая химия.

доктор химических наук, доцент
ведущий научный сотрудник лаборатории
металл-органических координационных полимеров
ФГБУН «Институт неорганической химии
им. А.В. Николаева» Сибирского отделения
Российской академии наук


13 12 2022г

Потапов Андрей Сергеевич

630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 3
Тел. +7-383-316-58-45, e-mail: potapov@niic.nsc.ru

